

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 32 33 693 C 2

⑥① Int. Cl.⁸:
C 08 L 23/08
C 08 L 29/02
C 08 J 5/18
B 32 B 27/28
B 65 D 30/08

②① Aktenzeichen: P 32 33 693.4-43
②② Anmeldetag: 10. 9. 82
②③ Offenlegungstag: 15. 3. 84
②④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 1. 95

DE 32 33 693 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
American National Can Co., Chicago, Ill., US

⑦④ Vertreter:
Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann,
D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 81675 München

⑦② Erfinder:
Newsome, David L., Neenah, Wis., US

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
Derwent-Ref. 20926B/11 zu JP 54-0 16 576;
Derwent-Ref. 08788D/06 zu JP 55-1 55 042;
Derwent-Ref. 06582D/05 zu JP 55-1 50 363;
Derwent-Ref. 67038B/37 zu JP 54-0 98 888;
Derwent-Ref. 83686C/47 zu JP 55-1 31 033;
Derwent-Ref. 25484E/13 zu JP 57-0 32 953;
Derwent-Ref. 62569B/34 zu JP 49-0 39 680;

⑤④ Orientierte Verbundfolie und deren Verwendung

DE 32 33 693 C 2

Beschreibung

Wärmeschrumpfbare Kunststofffolien werden in großem Umfang zum Verpacken von Fleisch und anderen Produkten verwendet. Entweder werden die Kunstharzfolien an den Verbraucher in Form von Schrumpfbeuteln verkauft, die nach dem Verpacken und Evakuieren verschlossen werden, z. B. durch Heißsiegeln oder mittels einer Metallklemme. Schließlich werden sie erhitzt, z. B. mit heißem Wasser, um die Folie zum Schrumpfen zu bringen.

Schrumpfbeutel müssen zahlreichen Anforderungen genügen, die sowohl vom Hersteller als auch vom Verbraucher gefordert werden. Für den Verbraucher steht im Vordergrund die Eignung des Schrumpfbeutels, den Arbeitsvorgängen des Abfüllens, Evakuierens, Verschließens und Wärmeschrumpfens zu widerstehen. Der Beutel muß auch genügend stark sein, um das anschließende Handhaben unbeschädigt zu überstehen. Ferner ist erwünscht, daß der Beutel als Barriere gegenüber dem Eintritt von Gasen aus der Umgebung wirkt. Von besonderer Bedeutung ist die Wirkung als Sauerstoffbarriere, da Sauerstoff zahlreiche Lebensmittel, wie Fleisch, verderbt. Außerdem soll der Beutel durchsichtig sein.

Für den Hersteller steht im Vordergrund ein Produkt, das sich im Wettbewerb verkaufen läßt und den Anforderungen der Verbraucher genügt. Das Material, aus dem die Beutel gefertigt sind, soll leicht extrudierbar sein und sich orientieren lassen. Das Verfahren soll sich für die großtechnische Herstellung eignen. Bei der Orientierung muß die Folie ausreichend zäh sein, um dem Recken ohne Beschädigung zu widerstehen. Die Orientierungstemperatur soll nicht zu hoch liegen, so daß der Verbraucher die Schrumpfung in wirtschaftlicher Weise durchführen kann.

Die bekannten Schrumpfbeutel werden im allgemeinen aus Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisaten hergestellt. In einigen Fällen enthalten die Beutel eine Schicht aus einem Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Copolymerisat, z. B. Saran®, die als Sauerstoffbarriere dient. Äthylen-Vinylalkohol-Copolymerisate (EVOH) wurden ebenfalls als Sperrschicht vorgeschlagen. EVOH ist jedoch feuchtigkeitsempfindlich, es läßt sich schwierig zu Folien verarbeiten und es ist besonders spröde in dünnen Schichtdicken.

Trotz der Vorteile ist die Verpackung von Fleisch und anderen Produkten mittels Schrumpfbeuteln mit Schwierigkeiten verbunden. Dies beruht auf den Nachteilen der zur Zeit für diesen Zweck verfügbaren Folien bzw. Verbundfolien. Insbesondere beim Recken der Folien und späterem Schrumpfen werden die Folien stark beansprucht. Die Folien sind besonders empfindlich bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen, denen sie bei der Orientierung und dem Schrumpfen ausgesetzt sind.

Die Folien müssen sich ohne Verziehen oder Trennung der Schichten orientieren lassen. Die Folien müssen bei der Orientierungstemperatur ausreichend stark sein, so daß sie beim Recken keine Löcher, Streifen oder ungleichmäßige Reckungszonen bilden. Beim Herstellen von Blasfolien muß die Folie den aufgeblasenen Schlauch während des Orientierungsverfahrens tragen. Schließlich soll jede der Schichten der Folie der Orientierung ohne Bruch, Trennung oder Ausbildung von Löchern widerstehen.

Bei der Verpackung muß die Folie rasch auf Wärme ansprechen, das Ausmaß des Schrumpfens soll jedoch nicht so stark sein, daß die Folie zerreißt oder sich die Schichten trennen. Diese Gefahr besteht besonders beim Verpacken von Material mit scharfen Kanten.

Die bekannten Folien mit einer Saran-Schicht haben mehrere Nachteile. Saran ist von brauner Farbe, was unerwünscht ist. Beim Extrudieren über längere Zeiträume bilden sich im Extruder Kohlenstoffteilchen, die später durch die Düse austreten und in der Folie eingeschlossen sind. Deshalb muß der Betrieb von Zeit zu Zeit unterbrochen werden, um die Düse zu reinigen. Schließlich ist die zum Extrudieren von Saran erforderliche Energie verhältnismäßig hoch.

Folien mit einer EVOH-Schicht stellen eine teilweise Verbesserung dar. Da EVOH bei der Verarbeitung keine Kohlenstoffteilchen abscheidet, läßt sich das Extrudieren über längere Zeiträume durchführen. Der Energieverbrauch beim Extrudieren ist im allgemeinen niedriger. Die erhaltenen Folien können farblos und klar sein.

Das Verfahren zum Extrudieren und Orientieren einer Folie mit einer EVOH-Schicht spricht jedoch sehr empfindlich auf die Verarbeitungsparameter an. Ferner schwanken die Sperreigenschaften der EVOH-Schicht erheblich in Gegenwart von Feuchtigkeit.

Derwent-Ref. 20926B/II zu JP-A-54-016 576 betrifft schrumpfbare gasundurchlässige Folien, die aus einem Gemisch von 5—60 Gew.% von Polyamidharzen wie Nylon 6, Nylon 66 oder Nylon 12 und 40—95 Gew.% eines zu mehr als 95% verseiften, 20—45 Mol.% Äthylen enthaltenden Äthylen/Vinylacetat-Copolymerisats (EVA) hergestellt werden. Aus den Folien können Blätter und Rohre hergestellt werden, die monoaxial oder biaxial gezogen werden. Gegebenenfalls können aus den Folien und anderen Harzfolien Verbundfolien hergestellt werden.

Derwent-Ref. 08788D/06 zu JP-A-55-155 042 betrifft eine Polymer-Zusammensetzung aus 100 Gewichtsteilen von (A) verseiftem EVA und 10—100 Gewichtsteilen von (B) modifiziertem Äthylen-Copolymerisat. (A) enthält 20—50 Mol% Äthylen und weist einen Verseifungsgrad von mindestens 90 Mol% des Vinylacetatanteils auf. (B) wird durch Pfropfpolymerisation eines Copolymerisats aus Äthylen und einem α -Olefin mit mehr als 3 C-Atomen mit 0,05—1,5 Gew.% einer α,β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Derivat hergestellt. Vorzugsweise ist (B) ein Pfropfcopolymerisat aus Äthylen-Buten-1-Copolymerisat oder Äthylen-Propylen-Copolymerisat mit Maleinsäureanhydrid.

Aus der Zusammensetzung können Formteile mit hervorragendem Aussehen und Farbton hergestellt werden. Derwent-Ref. 81-06582D/05 zu JP-A-55-150 363 betrifft ein Kunststoff-Laminat, das aus zwei Schichten (a) und (b) besteht:

(a) besteht aus einem Gemisch aus einem Polyolefin und 0,05—99,5 Gew.% eines Polymeren mit OH-Gruppen, mit der Maßgabe, daß das Polyolefin mit 0,001—15 Gew.% einer ungesättigten Carbonsäure oder

deren Anhydrid modifiziert ist;
(b) besteht aus Nylon.

Das Polymere mit OH-Gruppen ist vorzugsweise entweder ein verseiftes EVA, PVA, Äthylen-Vinylalkohol-Copolymerisat (EVOH), Polyvinylphenol oder ein Epoxidharz. Das Laminat ist haftfähig, gas-, öl- und wasserundurchlässig und wird zum Einpacken von Nahrungsmitteln, Getränken oder für Benzinbehälter verwendet.

Derwent-Ref. 79-67038B/37 zu JP-A-54-098 888 betrifft dreischichtige rohrförmige Plastikbehälter. Die Behälter bestehen aus einer äußeren Schicht aus Polyethylen niedriger Dichte, das mit 0,1–15 Gew.% Maleinsäureanhydrid pfropf-modifiziert wurde; einer mittleren Schicht aus verseiftem EVA mit einem Ethylengehalt von 20–70 Gew.% und einem Verseifungsgrad von mindestens 90%; und einer inneren Schicht aus einem Polymergemisch. Das Polymergemisch der inneren Schicht besteht aus Polyethylen niedriger Dichte, das, ähnlich wie die äußere Schicht, mit Maleinsäureanhydrid pfropf-modifiziert wurde und 1–30 Gew.% verseiftes EVA mit einem Ethylengehalt von 30–70 Mol% und einem Verseifungsgrad von mindestens 90% und/oder einer modifizierten PVA-Verbindung wie verseiftem PVAc mit einem Verseifungsgrad von 30–40%. Der aus drei Schichten bestehende Behälter kann zur stabilen Lagerung von Inhaltsstoffen wie Zahnpasta verwendet werden.

Derwent-Ref. 80-83686C/47 zu JP-A-55-131 033 betrifft eine Harzzusammensetzung für Verpackungsmaterialien. Die Zusammensetzung umfaßt:

- (a) 50–97 Gew.% EVA mit einem Ethylengehalt von 20–80 Mol% und einem Verseifungsgrad der Essigsäuregruppen von 96%, und
- (b) 50–3 Gew.% eines thermoplastischen, olefinischen Copolymerisats mit 1×10^{-4} bis 3 Mol% $C=O$ -Gruppen, einer ungesättigten Carbonsäure, deren Anhydrid oder Derivat.

Vorzugsweise ist (b) ein Äthylen(Meth)Acrylsäure-Copolymerisat, ein Äthylen-(Meth)Acrylsäureester-Copolymerisat ein Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat, EVA, ein mit Acrylsäure gepfropftes Polyethylen, ein mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen, ein mit Acrylsäure gepfropftes Polypropylen, etc. Die Zusammensetzung ist für Verpackungsmaterial geeignet, ist gasundurchlässig und kann leicht geschnitten werden. Sie ist besonders für Anwendungen geeignet, bei denen das Verpackungsmaterial zusammen mit dem verpackten Produkt geschnitten wird.

Derwent-Ref. 82-25484E/13 zu JP-A-57-032 953 betrifft einen vielschichtigen Behälter, der eine äußere Schicht aus einem Polyolefin aufweist, das eine große Menge eines nicht-brennbaren anorganischen Materials (z. B. Aluminiumhydroxyd und $CaCO_3$) und geringere Mengen von Additiven (z. B. Dispersionsmittel, Oxidationsschutzmittel und UV-Strahlen-Absorptionsmittel) enthält; eine mittlere Schicht aus (A) verseiftem EVA mit einem Verseifungsgrad von 5–90%, das 50-95 Mol% Äthylen enthält, allein oder in Kombination mit einem verseiften Produkt eines Copolymerisats, das ausgewählt ist aus EVA, Äthylen/Äthylacrylat-Copolymerisat und einem Ionomer oder (B) einem durch Pfropfcopolymerisation einer ungesättigten Carbonsäure oder ihres Derivates modifiziertem Polyolefin; und eine innere Schicht aus Äthylenterephthalat oder einem Copolymerisat davon oder Polybutylenterephthalat oder einem Copolymerisat davon. Der Behälter weist eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit auf und ist gasundurchlässig.

Derwent-Ref. 79-62569B/34 zu JP-A-49-039 680 betrifft ein mehrschichtiges Kunststoffpackmaterial, das eine innere und äußere Schicht aus EVA und eine mittlere Schicht aus EVOH umfaßt. Die mittlere Schicht enthält das Reaktionsprodukt eines Äthylencopolymerisats, das Carboxylgruppen enthält mit den Hydroxyden von Na, K, Mg, Zn, etc. Die äußeren und die inneren Schichten enthalten das Reaktionsprodukt in einer größeren Menge, als die mittlere Schicht. Das Produkt weist eine verbesserte Gasundurchlässigkeit auf.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbundfolien zu entwickeln, bei denen die erste Schicht aus einem Gemisch aus mindestens 40% eines EVOH-Copolymerisats und nicht mehr als 60% eines thermoplastischen Kunstharzes (Mischungsbestandteil) besteht, wobei dieses Gemisch in orientiertem Zustand miteinander verträglich ist. An der Oberfläche der ersten Schicht befindet sich eine zweite Polymerschicht.

In einigen Ausführungsformen läßt sich das Polymer der zweiten Schicht gemeinsam mit dem Polymer der ersten Schicht extrudieren. Das EVOH-Copolymer enthält vorzugsweise etwa 35% Äthylen-Grundbausteine. Die erste Schicht hat vorzugsweise eine Dicke von etwa 0,00127–0,0127 mm (5 bis 50 Gauge).

Als thermoplastische Kunstharze (Mischungsbestandteil für das EVOH-Copolymerisat) kommen Äthylen-Äthylacrylat-Copolymerisate, Äthylen-Acrylsäure-Copolymerisate, lineares Polyäthylen niedriger Dichte, lineare Polyäthylen-Copolymerisate niedriger Dichte, ionomere Polymere, Anhydrid-modifiziertes Polypropylen, Anhydrid-modifizierte Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate, Anhydrid-modifiziertes Polyäthylen niedriger Dichte, Anhydrid-modifiziertes Polyäthylen mittlerer Dichte und Anhydrid-modifiziertes Polyäthylen hoher Dichte in Frage.

Das Polymer für die zweite Schicht ist vorzugsweise ein Äthylen-Polymerisat oder ein sich von Äthylen ableitendes Polymerisat. Bevorzugt sind Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate, Polyäthylen hoher Dichte, Polyäthylen niedriger Dichte, Äthylen-Propylen-Copolymerisate, lineares Polyäthylen niedriger Dichte und lineare Äthylen-Copolymerisate niedriger Dichte.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Verbundfolie eine dritte Schicht auf, die an der anderen Seite der ersten Schicht angeordnet ist. Sämtliche drei Schichten lassen sich miteinander gemeinsam extrudieren.

Die bevorzugte Folie bzw. Verbundfolie hat eine Gesamtdicke von 0,038 bis 0,1 mm, stärker bevorzugt von 0,038 bis 0,076 mm. Die zweite Schicht besteht aus einem Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat, die dritte Schicht aus einem Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat, und die Dicke der dritten Schicht beträgt mindestens 50% der Gesamtdicke.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Verbundfolie zur Herstellung von biaxial orientierten

Schrumpfbeuteln verwendet. Die Verbundfolie selbst wird in einer Blasfolienanlage hergestellt.

Fig. 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, eine dreischichtige Verbundfolie 100 mit der Deckschicht 112, der mittleren Schicht 116 und der Trägerschicht 114.

Die Deckschicht 112 muß ausreichend zäh sein, um die darunterliegenden Schichten sowie das Produkt zu schützen. Bei der Blasfolienherstellung, wie sie nachstehend beschrieben ist, wirkt sich die Zähigkeit dieser Schicht auf die Beständigkeit des aufgeblasenen Folienschlauches aus.

Die Trägerschicht 114 muß mit dem zu verpackenden Produkt verträglich sein. Sofern das Verpackungsmaterial heißsiegelbar sein soll, ist die Trägerschicht für diesen Zweck besonders wichtig. Deshalb muß das Polymer für diese Schicht speziell ausgewählt werden.

Die mittlere Schicht 116 ist an die Trägerschicht und die Deckschicht durch zumindest mäßige Klebkkräfte gebunden. Die mittlere Schicht dient als Gasbarriere, insbesondere als Sauerstoffsperrschicht.

Die hier beschriebenen Folien sind im allgemeinen dünn und biegsam. Sämtliche orientierten Folien in den Beispielen haben eine Dicke in der Größenordnung von etwa 0,038 bis 0,1 mm (150 bis 400 Gauge; wobei 100 Gauge 0,0254 mm entspricht). Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf diese Bereiche beschränkt.

Die erfindungsgemäßen Folien können nach üblichen Methoden orientiert werden. Die Wahl der Methode hängt vom Aufbau der Folien, der Art ihrer verschiedenen Bestandteile und dem beabsichtigten Verwendungszweck ab. Im allgemeinen erfolgt das Extrudieren der Folie und ihre Orientierung nach der sogenannten Doppelblasenmethode. Bei dieser Methode wird die Folie durch eine Ringdüse zu einem Schlauch extrudiert und in einen mit Wasser gefüllten Kühltank geführt. Der Schlauch fällt zu einem Band zusammen, das sodann auf seine Orientierungstemperatur erhitzt wird. Es wird in der Maschinenrichtung zwischen zwei Reihen von Quetschwalzen geführt, die mit unterschiedlicher Umdrehungsgeschwindigkeit laufen. Zwischen den Quetschwalzen wird der Schlauch mittels Blasluft aufgeweitet. Die abziehenden Quetschwalzen verhindern ein Entweichen der Blasluft. Durch das Aufblasen wird die Folie gleichzeitig in der Querrichtung orientiert. Nach dem Verlassen der abziehenden Quetschwalze wird der Schlauch gewöhnlich auf eine Temperatur unterhalb der Orientierungstemperatur abgekühlt. Für einige Anwendungszwecke, bei denen es nicht auf Schrumpfeigenschaften ankommt, kann die orientierte Folie in der Wärme fixiert werden.

Die günstigen Eigenschaften des Gemisches aus dem EVOH-Copolymerisat und dem thermoplastischen Kunstharz zeigen sich insbesondere bei der Blasfolienherstellung, bei dem die Orientierung nach dem Doppelblasenverfahren durchgeführt wird. Folien mit Schichten aus einem Äthylen-Vinylalkohol-Copolymerisat konnten bisher nur mit größten Schwierigkeiten nach dem Blasfolienverfahren hergestellt und orientiert werden, weil das EVOH-Copolymerisat sehr empfindlich auf die Verarbeitungsbedingungen reagiert. In der Praxis verursacht die Instabilität der Blase eine signifikante Beschränkung der Dicke der herzustellenden Folien. Andererseits gestattet die erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Kunstharze eine erhebliche Verbreiterung der Parameterbereiche, bei denen das Extrudieren und die Orientierung durchgeführt werden kann. Dies erleichtert die technische Herstellung derartiger Folien ganz erheblich, und zwar unabhängig davon, ob die Folie aus einer mittleren Schicht aus dem Äthylen-Vinylalkohol-Copolymerisat und dem thermoplastischen Kunstharz besteht und eine oder zwei benachbarte Schichten aufweist, die normalerweise die Zähigkeit und Festigkeit erhöhen und auf diese Weise zur Stabilität der Blase beitragen. EVOH-Copolymerisate sind an sich spröde. Es sind die anderen Kunstharzkomponenten der Folie, die zur Festigkeit der Blase beitragen. Diese Komponenten schließen vorzugsweise diejenigen Kunstharze ein, die mit dem EVOH-Copolymerisat vermischt werden. Bei Verbundfolien liegen diese Kunstharze auch in den Schichten vor, die kein EVOH-Copolymerisat enthalten. Die fehlerhafte Auswahl von Kunstharzen oder die Einstellung fehlerhafter Verarbeitungsbedingungen zeigt sich in der Ausbildung und Beibehaltung einer stabilen Blase. Es wurde festgestellt, daß es zweckmäßig ist, die Folie auf eine Temperatur von mindestens 98°C zu erwärmen, um die Steifigkeit bzw. Sprödigkeit der das EVOH-Copolymerisat enthaltenden Schicht auf ein Mindestmaß zu beschränken. Dies verbessert die Herstellung und Beibehaltung einer stabilen, fehlerfreien Blase. Vorzugsweise wird die Folie auf eine Temperatur von mindestens 100°C erhitzt, um das EVOH-Copolymerisat noch stärker zu erweichen und auf diese Weise die Sprödigkeit der Folie auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Da die Folien der Erfindung aus einer Kombination der verschiedensten Kunstharze hergestellt werden können, ist es schwierig, diejenigen Temperaturbereiche genau anzugeben oder vorherzusagen, innerhalb der eine Orientierung für einen bestimmten Folienaufbau am besten erreicht wird. Dieser Parameter muß daher in der Regel für jede Folie durch wenige Vorversuche empirisch bestimmt werden. Lediglich beispielhaft kann gesagt werden, daß typische Orientierungstemperaturen im Bereich von etwa 80 bis etwa 120°C liegen. Auch die Dicke der das EVOH-Copolymerisat enthaltenden Schicht bestimmt in gewissem Ausmaß die optimale Orientierungstemperatur. Dickere Schichten erfordern eine höhere Orientierungstemperatur, um die Sprödigkeit des EVOH-Copolymerisats zu vermindern.

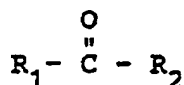
Für einige Folienkonstruktionen sind sogar noch höhere Temperaturen zweckmäßig. Im Hinblick auf die Tatsache, daß der Folienschlauch so weich sein muß, daß er sich recken läßt und im Hinblick auf die bekannte Sprödigkeit des EVOH-Copolymerisats ist die Einstellung einer ausreichenden Erhitzungstemperatur kritisch. Wenn diese Temperatur zu niedrig ist, erfolgt in der EVOH-Copolymerisat enthaltenden Schicht Rißbildung. Wenn die Temperatur zu hoch ist, erweichen die Seitenwände der Folie, insbesondere die Deckschicht und die Trägerschicht, so stark beim Recken, so daß die Blase aufreißen kann. Die Erhitzungstemperatur muß daher für jede Folie sorgfältig bestimmt und genau eingehalten werden, um sie optimal verarbeiten zu können.

Ein weiterer kritischer Faktor, der die Verarbeitbarkeit einer bestimmten Folienstruktur bestimmt, ist die Wahl der Kunstharze für jede Schicht. Es wurde festgestellt, daß die thermoplastischen Kunstharze in der das EVOH-Copolymerisat enthaltenden Schicht und in dem äußeren Schicht des Folienschlauches vorzugsweise einen niedrigen effektiven Schmelzindex haben sollen. Vorzugsweise haben diese Kunstharze einen Schmelzindex von höchstens 10. Besonders bevorzugt sind Kunstharze (Mischungsbestandteile für das EVOH-Copolyme-

risat) mit einem Schmelzindex von höchstens 4. Der effektive Schmelzindex stellt eine Beziehung zwischen dem Energieverbrauch eines Extruders dar, der eine bestimmte Kunstharzformmasse verarbeitet, im Vergleich zum Energieverbrauch des gleichen Extruders beim Extrudieren von Polyäthylen niedriger Dichte. Der Schmelzindex von Polyäthylen niedriger Dichte wird als identisch mit dem Schmelzflußindex angenommen, wie er nach der ASTM-Prüfnorm D1238 bestimmt wird. In den meisten Fällen besteht eine direkte Beziehung zwischen dem Schmelzindex und dem Schmelzflußindex des Polymers, gemessen nach der genannten ASTM-Prüfnorm. In einigen Fällen jedoch, z. B. bei linearem Polyäthylen niedriger Dichte, unterscheidet sich der Schmelzindex vom dem ASTM-Standard. Deshalb ist der Schmelzindex durch die tatsächliche Rheologie im Extruder definiert.

Die Verträglichkeit der thermoplastischen Kunstharze in den orientierten Folien wird zunächst nach dem Ausmaß der Trübung in der Folie beurteilt. Eine signifikante Trübung ist ein Anzeichen für Unverträglichkeit. Ein weiteres Anzeichen für Unverträglichkeit zeigt sich durch Streifenbildung oder andere Ungleichmäßigkeiten in der Blase. In der Regel sind diejenigen Folien, die eine gute Klarheit und Gleichmäßigkeit zeigen, aus miteinander verträglichen Kunstharzen aufgebaut. Sie werden als Sperrschichten gegenüber Sauerstoff unter den Einsatzbedingungen angesehen. Andererseits kann eine Folie so aussehen, als ob sie aus einem miteinander verträglichen Kunstharzgemisch bestehe. Sie enthält jedoch tatsächlich einzelne Teilchen in der Sperrschicht, die nur mit dem Lichtmikroskop feststellbar sind. Diese Schicht läßt daher Sauerstoff leicht durch. Die Verträglichkeit wird deshalb definiert durch das Ausmaß der Sauerstoff-Dichtigkeit. Gewöhnlich zeigt sie sich auch durch gutes Aussehen der Folie.

Der effektive Schmelzindex bzw. Schmelzindex ist von Bedeutung für die Verarbeitbarkeit. Die Verträglichkeit wird durch die Gegenwart von Molekülsegmenten bzw. Grundbausteinen mit der Gruppierung



in der das EVOH-Copolymerisat enthaltenden Schicht günstig beeinflußt. Zahlreiche thermoplastische Kunstharze der Erfindung enthalten Carbonsäure-, Ester- und Anhydridgruppen in dem Mischungsbestandteil für das EVOH-Copolymerisat.

Erfindungsgemäß werden Äthylen-Vinylalkohol-Copolymerisate verwendet, die praktisch vollständig hydrolysiert sind und sich extrudieren lassen. Es können zwar auch partiell verseifte EVOH-Copolymerisate verwendet werden, doch haben diese Kunstharze nicht die erforderliche Sperrwirkung gegenüber Gasen. Sie sind deshalb weniger bevorzugt. Bevorzugte EVOH-Copolymerisate enthalten mindestens etwa 40 Molprozent Äthyleneinheiten. Bevorzugte EVOH-Copolymerisate kommen unter dem Handelsnamen EP-E von der Firma Kuraray mit 45% Äthyleneinheiten und GL-E von der Firma Nippon Gohsei mit 40% Äthyleneinheiten in den Handel. Annehmbar für einige Anwendungszwecke sind auch EVOH-Copolymerisate mit niedrigerem Äthylengehalt, wie GL-D von Nippon Gohsei mit 29% Äthyleneinheiten und EP-F von Kuraray mit 35% Äthyleneinheiten.

Der Schmelzflußindex der EVOH-Copolymerisate wird nach der ASTM-Prüfnorm D-1238 bei einer Belastung von 2160 g bestimmt. Die Copolymerisate EP-E und EP-F haben bei 190°C einen Wert von 5,8 bzw. 1,5. Die Copolymerisate GL-E und GL-D haben bei 210°C einen Wert von 8,0 bzw. 7,4.

Das thermoplastische Kunstharz, d. h. der Mischungsbestandteil für das EVOH-Copolymerisat, ist ausgewählt aus Äthylen-Äthylacrylat-Copolymerisate, Äthylen-Acrylsäure-Copolymerisate, lineares Polyäthylen niedriger Dichte, ionomere Polymere, Anhydrid-modifiziertes Polypropylen, Anhydrid-modifiziertes Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate, Anhydrid-modifiziertes Polyäthylen niedriger Dichte, Anhydrid-modifiziertes Polyäthylen mittlerer Dichte und Anhydrid-modifiziertes Polyäthylen hoher Dichte. Kombinationen dieser Kunstharze eignen sich ebenfalls als Mischungsbestandteil, einschließlich partiell-verseiftem Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat.

Das thermoplastische Kunstharz hat vermutlich verschiedene voneinander abhängige Wirkungen. Es dient als Dispergiermittel zum Dispergieren des EVOH-Copolymerisats und schützt das feuchtigkeitsempfindliche EVOH-Copolymerisat gegen Wasser. Thermoplastische Kunstharz-Mischungsbestandteile mit funktionellen Gruppen, die mit den Hydroxylgruppen des EVOH-Copolymerisats chemisch reagieren können, können ebenfalls die Wasserempfindlichkeit des EVOH-Copolymerisats vermindern. Schließlich dient das thermoplastische Kunstharz auch als Verdünnungsmittel für das EVOH-Copolymerisat und verbessert damit die Sauerstoffdichtigkeit der Folie.

Die Wechselwirkung dieser Eigenschaften läßt sich in Versuchen feststellen, die in Gegenwart hoher Feuchtigkeit durchgeführt wurden. Ein EVOH-Copolymerisat, wie GL-D, das einen hohen Gehalt an Vinylalkohol-Einheiten aufweist, sollte normalerweise eine ausgezeichnete Sauerstoffdichtigkeit haben. Dies ist in trockener Atmosphäre auch der Fall. Überraschenderweise zeigen jedoch die Versuchsergebnisse, daß es sehr schwierig ist, eine annehmbare Sauerstoffdichtigkeit z. B. bei Verpackungsmaterial zu erhalten, in dem Fleisch verpackt ist, weil das EVOH-Copolymerisat sehr feuchtigkeitsempfindlich ist. Andererseits läßt sich das EVOH-Copolymerisat EP-E, das einen niedrigen Gehalt an Vinylalkoholeinheiten aufweist, erfolgreich mit den verschiedensten thermoplastischen Kunstharzen als Mischungsbestandteil in einem weiten Bereich von Mischungsverhältnissen vermischen, und es zeigt eine ausgezeichnete Sauerstoffdichtigkeit. Somit ist die Wechselwirkung sämtlicher Variablen, einschließlich der Umgebung, wobei mehrere dieser Variablen unabhängig voneinander wirken, die Ursache dafür, ob ein bestimmter Folienaufbau sich herstellen läßt und ob diese Folie eine ausreichende Gasbarriere für das verpackte Produkt darstellt.

Die Schicht 116 mit dem EVOH-Copolymerisat enthält etwa 40 bis etwa 90 Molprozent EVOH-Copolymerisat und dementsprechend 10 bis 60% thermoplastisches Kunstharz als Mischungsbestandteil. 40% EVOH-Co-

polymerisat sind mindestens erforderlich, um die erforderliche Sauerstoffdichtigkeit zu erreichen. 10% des thermoplastischen Kunstharzes sind mindestens erforderlich, um der thermoplastischen Kunstharzmasse die Eigenschaften zu verleihen, die zum Extrudieren und Orientieren der Folie und für die anderen günstigen Eigenschaften erforderlich sind.

5 Die Kunstharz-Formmasse hat mehrere Wirkungen. Im allgemeinen hat das EVOH-Copolymerisat bei zahlreichen Verwendungszwecken eine erheblich höhere Sauerstoffdichtigkeit, als sie für das verpackte Produkt erforderlich ist. Somit trägt der billigere Kunstharzmischungsbestandteil zur Wirtschaftlichkeit bei. Auf diese Weise läßt sich ein Teil des EVOH-Copolymerisats einsparen.

Der Kunstharzmischungsbestandteil vermindert anscheinend auch die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des EVOH-Copolymerisats. Verpackungsmaterial für Fleisch ist normalerweise einer relativen Feuchtigkeit von 92 bis 99% ausgesetzt. Durch Verminderung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit des EVOH-Copolymerisats läßt sich die Sauerstoffdichtigkeit im Vergleich zu einer aus 100% EVOH-Copolymerisat bestehenden Schicht häufig verbessern. Es ist verständlich, daß eine aus 100% EVOH-Copolymerisat bestehende Schicht nicht eine funktionell annehmbare Sauerstoffbarriere im Kontakt mit Fleisch darstellt, weil dieses Copolymerisat feuchtigkeitsempfindlich ist. Der Kunstharzmischungsbestandteil setzt zwar die Konzentration des EVOH-Copolymerisats herab, erhöht jedoch die Wirkung des EVOH-Copolymerisats in feuchter Umgebung, da er das EVOH-Copolymerisat gegen diese feuchte Umgebung abschirmt.

Der Kunstharz-Mischungsbestandteil ermöglicht auch eine größere Flexibilität hinsichtlich der verwendeten Menge an EVOH-Copolymerisat und hinsichtlich der Dicke der Mittelschicht beim Folienblasverfahren. Es wurde festgestellt, daß die Dicke einer aus 100% EVOH-Copolymerisat bestehenden Schicht im Folienblasverfahren technisch auf eine maximale Dicke beschränkt ist. Bei Kunstharzgemischen mit erheblichen Mengen an thermoplastischem Kunstharz als Mischungsbestandteil werden keine derartigen Beschränkungen beobachtet. Außer einer Mindestdicke zur Herstellung der Schicht ist die EVOH-Copolymerisat enthaltende Schicht im allgemeinen hinsichtlich ihrer Dicke nicht beschränkt. Die Dicke hängt lediglich von wirtschaftlichen Faktoren und von den Eigenschaften des gewünschten Produkts ab.

25 Für Anwendungszwecke, bei denen keine hohe Feuchtigkeit auftritt, muß der zweite vorstehend geschilderte Vorteil nicht berücksichtigt werden. Die anderen Vorteile treffen jedoch zu. In diesem Fall hat man jedoch größere Flexibilität hinsichtlich der Art des verwendeten EVOH-Copolymerisats, da in diesem Fall die unterschiedliche Feuchtigkeitsempfindlichkeit der verschiedenen EVOH-Copolymerisate keine Rolle spielt. Die Trägerschicht 114 ist diejenige Schicht, welche die innere Oberfläche des extrudierten Schlauches beim Doppelblasenverfahren darstellt. Sofern die Folie als Schrumpffolie zur Herstellung von Schrumpfbeuteln verwendet werden soll, dient die Trägerschicht 114 als Verklebungsschicht. Das Verkleben kann entweder durch Anwendung von Wärme beim Schrumpfen der Folie oder durch unmittelbare Anwendung von Wärme beim Heißsiegeln erfolgen. Ein typisches Verfahren zum Selbstverkleben eines verpackten Produkts ist in der US-Reissue-PS 30 098 beschrieben. Es ist ersichtlich, daß dieses Verfahren lediglich beispielhaft die Wirkung der Trägerschicht 114 erläutert.

Eine weitere günstige Eigenschaft der Trägerschicht 114 hängt unmittelbar zusammen mit ihrer Anordnung zwischen dem feuchten Verpackungsprodukt und der feuchtigkeitsempfindlichen mittleren Schicht 116. In dem Ausmaße, wie die Trägerschicht 114 als Feuchtigkeitsbarriere wirkt, vermindert sie auch die Wasserkonzentration in der mittleren Schicht 116. Infolge der niedrigen Wasserkonzentration in dieser Schicht ist die Sauerstoffdichtigkeit der mittleren Schicht 116 verbessert gegenüber einer Schicht 116, die mit einer Schicht 114 verbunden ist, die eine geringere Feuchtigkeitsdichtigkeit aufweist.

Die Trägerschicht 114 wurde zwar im Zusammenhang mit ihrer Heißsiegelbarkeit beschrieben, doch kann sie in ihrer Zusammensetzung erheblich variieren, je nach dem beabsichtigten Verwendungszweck der Folie.

45 Zur Herstellung einer Folie für eine heißsiegelbare Schrumpffolie ist es erwünscht, daß die Dicke der Trägerschicht 114 einen erheblichen Prozentsatz der Gesamtdicke der Verbundfolie ausmacht. In bevorzugten Trägerschichten beträgt die Dicke mindestens 50% der Gesamtdicke. Es sind zwar die verschiedensten heißsiegelbaren Kunstharze annehmbar, doch werden Kunstharze aus einem Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat bevorzugt, das etwa 8% Vinylacetat-Einheiten enthält.

50 Die Deckschicht 112 ist die Schicht, welche die äußere Oberfläche des Schlauches im Doppelblasenverfahren bildet. Während der Herstellung der Folie und insbesondere beim Recken der Folie in Form einer Blase verleiht die Deckschicht 112 der Blase ausreichende Festigkeit gegen Einreißen.

Experimentell wurde festgestellt, daß es beim Doppelblasenverfahren sehr schwierig ist, eine stabile Blase zu erhalten, wenn in Kombination mit den Schichten 112 und 116 das Kunstharz der Schicht 112 erhebliche Mengen an EVOH-Copolymerisat enthält und das Kunstharz der Schicht 116 z. B. ein Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit 8% Vinylacetat-Einheiten ist. Bei umgekehrter Zusammensetzung der Schichten, wenn also die Deckschicht 112 keine nennenswerten Mengen an EVOH-Copolymerisat und die Trägerschicht 116 EVOH-Copolymerisat enthält, läßt sich jedoch leicht eine stabile Blase herstellen. Die Dicke der Deckschicht 112 ist nicht kritisch. Die nachstehend wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen erfolgreichen Betrieb bei einer Dicke von nur 0,01016 mm (40 Gauge) und bis zu 0,03048 mm (120 Gauge).

Experimentell wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Kunstharzen für die Schichten 112 und 114, die für Schrumpffolien geeignet sind, die Schichten 112 und 114 die Fähigkeit der Folie steuern, als Schrumpffolie zu wirken. Die Art der thermoplastischen Kunstharze für die mittlere Schicht 116 ist im allgemeinen nicht kritisch für die Schrumpffunktion.

65 In den Beispielen wird eine übliche Blasfolienanlage für das Doppelblasenverfahren verwendet. Die erhaltene Folie wird biaxial orientiert bei einem Reckungsverhältnis von jeweils etwa 3 : 1 in der Maschinenrichtung und der Querrichtung. Die Verarbeitbarkeit wird subjektiv aufgrund der beobachteten Schwierigkeiten bei der Herstellung einer stabilen Blase bewertet. Die erhaltenen Folien werden subjektiv nach Klarheit und Gleichmä-

Bigkeit bewertet. Schließlich werden die Folien auf Sauerstoffdurchlässigkeit bei 23°C und 100% relativer Feuchtigkeit untersucht. In der Regel werden diese Versuche nur einmal durchgeführt. Die Ergebnisse mehrerer Versuche sind gesondert angegeben.

Ausführungsbeispiele

Dreischichtige Folienschläuche werden nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt. Beispiel 1.154 dient zur Erläuterung. Für die Trägerschicht und die Deckschicht wird ein Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit 8% Vinylacetat-Grundbausteinen verwendet. Für die mittlere Schicht werden 80 Gewichtsteile des EVOH-Copolymerisats EP-E als Granulat trocken vermischt mit 20 Gewichtsteilen Äthylen-Acrylsäure-Copolymerisat XDR-4E als Granulat. Die Kunstharze werden durch drei Extruder extrudiert und in einer Ringdüse zu einem dreischichtigen Schlauch vereinigt. Der Schlauch wird außen abgekühlt, flach gelegt und wieder auf 100°C erhitzt. Sodann wird der erhitzte flachgelegte Schlauch durch ein Abquetschwalzenpaar geführt und zu einer Blase aufgebläht, die sowohl in der Maschinenrichtung als auch in der Querrichtung biaxial bei einem Reckungsverhältnis von etwa 3 : 1 orientiert wird. Hierauf wird die Blase mittels Kühlluft außen abgekühlt. Anschließend wird die Blase flachgelegt, aufgeschnitten und aufgewickelt.

Die erhaltene Verbundfolie wird auf Schichtenstruktur und Sauerstoffdurchlässigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt. Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß die Trägerschicht eine Dicke von 0,0564 mm (222 Gauge) hat. Die mittlere Schicht hat eine Dicke von 0,0074 mm (29 Gauge), während die Deckschicht eine Dicke von 0,0233 mm (92 Gauge) hat. Die Sauerstoffdurchlässigkeit beträgt 194 cm³/m²/24 h bei 23°C und 100% relativer Feuchtigkeit.

Sämtliche in den Beispielen angegebenen Folien werden in ähnlicher Weise unter Verwendung der gleichen Kunstharze für die Deckschicht und die Trägerschicht hergestellt. In der Tabelle ist nur die Zusammensetzung der mittleren Schicht angegeben.

Aus Tabelle 11 ist die chemische Zusammensetzung der in den Beispielen verwendeten Polymeren angegeben.

DE 32 33 693 C2

Tabelle I

| Beispiel Nr. | Thermoplastische Formmasse EVOH-Co- polymerisat | Mischungs- bestandteil | Mischungs- verhältnis, % | Schichten- profil ¹⁾ | O ₂ -Durchlässigkeit pro 0,0254 mm Absolut ²⁾ | EVOH-Copoly- merisat |
|-----------------|---|---------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---|-------------------------|
| 5 | 1.154 | EP-E | XDR-4E | 80/20 | 56,39/7,37/23,37 (222/29/92) | 194 45 |
| 10 | 2.148 | EP-E | XDR-4E | 60/40 | 42,93/10,16/21,08 (169/40/83) | 329 79 |
| | 3.155 | EP-E | XDR-4F | 80/20 | 32,0/4,32/19,56 (126/17/77) | 163 22 |
| 15 | 4.149 | EP-E | XDR-4F | 60/40 | 29,72/8,19/23,37 (117/32/92) | 479 92 |
| | 5.131 | EP-E | 452 | 90/10 | 43,69/4,05/17,78 (172/16/70) | 129 19 |
| | 6.109 | EP-E | 452 | 80/20 | 33,02/3,81/14,99 (130/15/59) | 214 26 |
| 20 | 7.108 | EP-E | 452 | 70/30 | 30,73/4,32/12,45 (121/17/49) | 189 22 |
| | 8.107 | EP-E | 452 | 60/40 | 37,74/7,62/17,78 (147/30/70) | 211 38 |
| 25 | 9.129 | EP-E | 2 045 | 90/10 | 33,02/3,56/12,45 (130/14/49) | 267 34 |
| | 10.103 | EP-E | 2 045 | 80/20 | 35,31/5,59/19,3 (139/22/76) | 149 26 |
| | 11.102 | EP-E | 2 045 | 70/30 | 35,31/8,13/16 (139/32/63) | 199 45 |
| 30 | 12.101 | EP-E | 2 045 | 60/40 | 42,93/10,41/30,48 (169/41/120) | 169 42 |
| | 13.089 | EP-E | 2 045 | 50/50 | 27,69/5,33/11,43 (109/51/45) | 259 27 |
| 35 | 14.089 | EP-E | 2 045 | 50/50 | 44,2/8,64/16,26 (174/34/64) | 209 36 |
| | 15.088 | EP-E | Sclair 11P | 50/50 | 40,89/8,38/12,45 (161/33/49) | 264 44 |
| | 16.132 | EP-E | PL-1 | 90/10 | 32,2/5,4/10,16 (126/10/40) | 217 20 |
| 40 | 17.095 | EP-E | PL-1 | 67/33 | 37,58/6,35/13,21 (144/25/52) | 169 28 |
| | 18.094 | EP-E | PL-1 | 50/50 | 30,98/7,62/15,75 (122/30/62) | 284 43 |
| 45 | 19.133 | EP-E | PL-2 197 | 90/10 | 56,64/4,57/25,65 (223/18/101) | 109 18 |
| | 20.133 | EP-E | PL-2 197 | 90/10 | 46,74/5,84/19,05 (184/23/75) | 125 26 |
| | 21.165 | EP-E | PL-2 197 | 85/15 | 35,56/5,33/19,81 (140/21/78) | 276 49 |
| 50 | 22.166 | EP-E | PL-2 197 | 80/20 | 32,77/4,06/16,26 (129/16/64) | 209 27 |
| | 23.167 | EP-E | PL-2 197 | 75/25 | 32,4/4,32/19,56 (126/17/77) | 219 28 |
| 55 | 24.168 | EP-E | PL-2 197 | 70/30 | 28,96/6,35/15,24 (114/25/60) | 182 32 |
| | 25.093 | EP-E | PL-2 197 | 50/50 | 33,78/5,84/16,26 (133/23/64) | 309 35 |
| | 26.000 | EP-E | PL-2 109 | 90/10 | 44,45/4,06/14,98 (175/16/59) | 184 26 |

65

DE 32 33 693 C2

| Beispiel Nr. | Thermoplastische Formmasse EVOH-Co- polymerisat | Mischungs- bestandteil | Mischungs- verhältnis, % | Schichten- profil ¹⁾ | O ₂ -Durchlässigkeit pro 0,0254 mm Absolut ²⁾ | EVOH-Copoly- merisat | |
|-----------------|---|---------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---|-------------------------|----|
| 27.000 | EP-E | PL-2 109 | 80/20 | 41,66/4,06/18,03 (164/16/71) | 234 | 30 | 5 |
| 28.000 | EP-E | PL-2 109 | 70/30 | 35,81/2,54/17,27 (141/10/68) | 519 | 36 | 10 |
| 29.130 | EP-E | QF-500 | 90/10 | 41,66/5,08/13,97 (164/20/55) | 169 | 30 | |
| 30.106 | EP-E | QF-500 | 80/20 | 33,78/6,1/15,24 (133/24/60) | 153 | 29 | |
| 31.105 | EP-E | QF-500 | 70/30 | 32,5,33/15,75 (126/21/62) | 154 | 23 | 15 |
| 32.104 | EP-E | QF-500 | 60/40 | 37,08/3,56/15,49 (146/16/61) | 264 | 22 | |
| 33.092 | EP-E | QF-500 | 50/50 | 33,78/3,56/15,75 (133/14/62) | 538 | 38 | 20 |
| 34.090 | EP-E | LF-500 | 50/50 | 44,45/7,11/18,03 (175/28/71) | 243 | 34 | |
| 35.091 | EP-E | NF-500 | 50/50 | 33,27/5,59/12,95 (131/22/51) | 558 | 61 | |
| 36.152 | GL-E | XDR-4E | 80/20 | 29,72/5,08/22,4 (117/20/87) | 314 | 50 | 25 |
| 37.146 | GL-E | XDR-4E | 60/40 | 42,42/9,65/31,5 (167/38/124) | 319 | 73 | |
| 38.153 | GL-E | XDR-4F | 80/20 | 32/4,57/21,34 (126/18/84) | 334 | 48 | 30 |
| 39.147 | GL-E | XDR-4F | 60/40 | 34,54/8,64/19,3 (136/34/76) | 299 | 61 | |
| 40.128 | GL-E | 452 | 90/10 | 38,61/3,05/19,3 (152/12/76) | 219 | 24 | |
| 41.124 | GL-E | 452 | 80/20 | 33,78/4,06/15,49 (133/16/61) | 339 | 43 | 35 |
| 42.012 | GL-E | 452 | 75/25 | 29,46/1,52/13,46 (116/06/53) | 579 | 26 | |
| 43.012 | GL-E | 452 | 75/25 | 25,15/1,78/12,19 (99/07/48) | 599 | 31 | 40 |
| 44.012 | GL-E | 452 | 75/25 | 29,21/1,52/17,02 (115/06/67) | 599 | 27 | |
| 45.012 | GL-E | 452 | 75/25 | 27,94/1,52/14,99 (110/06/59) | 608 | 27 | |
| 46.012 | GL-E | 452 | 75/25 | 32,77/5,08/14,73 (129/20/58) | 254 | 38 | 45 |
| 47.120 | GL-E | 452 | 70/30 | 29,72/5,33/17,53 (117/21/69) | 559 | 82 | |
| 48.116 | GL-E | 452 | 60/40 | 35,05/7,62/19,3 (138/30/76) | 499 | 90 | 50 |
| 49.027 | GL-E | 452 | 50/50 | 41,15/10,16/18,03 (162/40/71) | 279 | 56 | |
| 50.126 | GL-E | 2 045 | 90/10 | 47,24/4,32/2,79 (186/17/11) | 204 | 31 | |
| 51.122 | GL-E | 2 045 | 80/20 | 42,16/7,62/29,46 (166/30/116) | 324 | 78 | 55 |
| 52.118 | GL-E | 2 045 | 70/30 | 60,2/8,13/40,13 (237/37/158) | 418 | 94 | |
| 53.086 | GL-E | 2 045 | 50/50 | 21,34/4,06/15,49 (84/16/61) | 1 500 + | 120 + | 60 |
| 54.000 | GL-E | 8 231 | 50/50 | 27,43/13,72/15,75 (108/54/62) | 519 | 140 | |
| 55.000 | GL-E | 8 231 | 50/50 | 38,35/22,86/23,37 (151/90/92) | 327 | 147 | 65 |

| Beispiel Nr. | Thermoplastische Formmasse EVOH-Co- polymerisat | Formmasse Mischungs- bestandteil | Mischungs- verhältnis, % | Schichten- profil ¹⁾ | O ₂ -Durchlässigkeit pro 0,0254 mm Absolut ²⁾ | |
|-----------------|---|--|-----------------------------|------------------------------------|---|---------|
| | | | | | EVOH-Copoly- merisat | |
| 5 | | | | | | |
| | 56.000 | GL-E | 657 | 75/25 | 42,16/10,67/21,34 (166/42/84) | 216 68 |
| | 57.000 | GL-E | 657 | 75/25 | 25,91/7,62/13,72 (102/30/54) | 309 70 |
| 10 | 58.125 | GL-E | PL-1 | 90/10 | 48,26/5,84/29,97 (190/23/118) | 194 40 |
| | 59.121 | GL-E | PL-1 | 80/20 | 34,54/4,32/20,32 (136/17/80) | 254 35 |
| 15 | 60.117 | GL-E | PL-1 | 70/30 | 36,32/7,11/13,97 (143/28/55) | 339 66 |
| | 61.113 | GL-E | PL-1 | 60/40 | 40,13/7,37/18,29 (158/29/72) | 269 47 |
| | 62.081 | GL-E | PL-1 | 50/50 | 46,23/2,54/23,37 (182/10/92) | 609 30 |
| 20 | 63.127 | GL-E | PL-2 197 | 90/10 | 51,05/5,59/25,91 (201/22/102) | 209 41 |
| | 64.123 | GL-E | PL-2 197 | 80/20 | 46,23/5,08/22,86 (182/20/90) | 232 37 |
| 25 | 65.119 | GL-E | PL-2 197 | 70/30 | 48,01/7,37/25,91 (189/29/102) | 229 46 |
| | 66.115 | GL-E | PL-2 197 | 60/40 | 44,45/5,84/24,13 (175/23/95) | 389 54 |
| | 67.000 | GL-E | PL-2 197 | 90/10 | 45,21/2,29/14,22 (178/9/56) | 339 27 |
| 30 | 68.085 | GL-E | QF-500 | 50/50 | 37,34/6,35/5,33 (147/25/21) | 538 67 |
| | 69.083 | GL-E | LF-500 | 50/50 | 29,72/5,59/17,27 (117/22/68) | 879 97 |
| 35 | 70.084 | GL-E | NF-500 | 50/50 | 32,58/4,17/7,8 (126/23/70) | 619 71 |
| | 71.161 | GL-ET | XDR-4E | 80/20 | 31,50/4,06/16 (124/16/63) | 294 38 |
| | 72.160 | GL-ET | 2 045 | 80/20 | 42,42/4,57/24,64 (167/18/97) | 229 33 |
| 40 | 73.159 | GL-ET | PL-2 197 | 80/20 | 31,75/3,56/22,35 (125/14/88) | 254 28 |
| | 74.156 | EP-F | XDR-4E | 80/20 | 36,58/5,59/18,03 (144/22/71) | 459 81 |
| 45 | 75.150 | EP-F | XDR-4E | 60/40 | 34,54/5,08/21,59 (136/20/85) | 638 77 |
| | 76.157 | EP-F | XDR-4F | 80/20 | 38,61/16,6/25,65 (152/26/101) | 388 81 |
| | 77.151 | EP-F | XDR-4F | 60/40 | 36,32/4,57/15,24 (143/18/60) | 999 108 |
| 50 | 78.052 | EP-F | 2 045 | 50/50 | 34,8/7,62/18,03 (137/30/71) | 329 49 |
| | 79.056 | EP-F | QF-500 | 50/50 | 34,04/2,29/15,75 (134/09/62) | 279 13 |
| 55 | 80.056 | EP-F | QF-500 | 50/50 | 38,1/3,3/17,02 (150/13/67) | 272 18 |
| | 81.057 | EP-F | NF-500 | 50/50 | 25,91/5,08/15,24 (102/20/60) | 353 35 |
| 60 | 82.054 | EP-F | PL-2 | 50/50 | 29,46/4,57/16,26 (116/18/64) | 334 30 |

¹⁾ Dicke μm (gauge) der Trägerschicht/mittlere Schicht/Deckschicht

²⁾ $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ bei 23°C und 100% relativer Feuchtigkeit

Tabelle II

Kunstharz-Mischungsbestandteil in der mittleren EVOH-Copolymerisat enthaltenden Schicht

| Mischungs- bestandteil | Chemische Zusammensetzung | Schmelzindex ASTM-D1238 | 5 |
|---|-----------------------------------|----------------------------|----|
| XDR-4E | EAA, 5,1% AA | 0,5 | |
| XDR-4F | EAA, 8,2% AA | 1,1 | 10 |
| 452 | EAA, 6,5% AA | 2,0 | |
| 2 045 | LLDPE | 1,0 | |
| Sclair 11P | LLDPE-Copolymerisat | 0,7 | |
| 8 231 | Ionomeres Polymer | 5,0 | |
| 657 | EVA | 0,5 | 15 |
| PL-1 | Anhydrid-modifiziertes EVA | 1,0 | |
| PL-2 197 | Anhydrid-modifiziertes PP | 2,0 | |
| PL-2 109 | Anhydrid-modifiziertes PP | 1,2 | |
| QF-500 | Anhydrid-modifiziertes PP | 4,7 | |
| LF-500 | Anhydrid-modifiziertes LDPE | 1,2 | 20 |
| NF-500 | Anhydrid-modifiziertes MDPE | 2,0 | |
| PL-2 | Anhydrid-modifiziertes HDPE | 0,9 | |
| EP-E | EVOH — 45% Äthylen-Grundbausteine | 5,8 bei 190°C | |
| GL-E | EVOH — 40% Äthylen-Grundbausteine | 8,0 bei 210°C | |
| GL-ET | EVOH — 40% Äthylen-Grundbausteine | 3,5 bei 210°C | 25 |
| EP-F | EVOH — 35% Äthylen-Grundbausteine | 1,5 bei 190°C | |
| GL-D | EVOH — 29% Äthylen-Grundbausteine | 7,4 bei 210°C | |
| EAA = Äthylen-Acrylsäure-Copolymerisat | | | |
| LLDPE = lineares Polyäthylen niedriger Dichte | | | |
| EVA = Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat | | | 30 |
| PP = Polypropylen | | | |
| LDPE = Polyäthylen niedriger Dichte | | | |
| MDPE = Polyäthylen mittlerer Dichte | | | |
| HDPE = Polyäthylen hoher Dichte | | | 35 |

Die Wirkung des EVOH-Copolymerisats als Sauerstoffbarriere in einer Folie wird mit einem MoCon Sauerstoff-Analysegerät bei 23°C und 0% relativer Feuchtigkeit bestimmt. Bei der Untersuchung von verpackten Produkten hat sich gezeigt, daß dieser Test nicht unbedingt die Fähigkeit einer Folie zur Hemmung der Sauerstoffdurchlässigkeit unter Bedingungen wiedergibt, die beim Verpacken von feuchten Lebensmitteln, wie Fleisch, vorherrschen. Typische Bedingungen sind hier im allgemeinen 3,3°C und 99% relative Feuchtigkeit auf der Innenseite der Verpackung und 92% relative Feuchtigkeit auf der Außenseite der Verpackung. Unter diesen Bedingungen ist das EVOH-Copolymerisat im allgemeinen sehr empfindlich gegen hohe relative Feuchtigkeit. Das Ausmaß der Empfindlichkeit läßt sich durch Untersuchung bei niedriger Feuchtigkeit nicht vorhersagen.

Bei Versuchen an verpacktem Fleisch wurde festgestellt, daß die Sauerstoffbarrierefunktion der Folie sich einigermaßen genau vorhersagen läßt durch Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit mit einem MoCon-Sauerstoff-Analysegerät bei 23°C und 100% relativer Feuchtigkeit. Ein Wert von 100% relativer Feuchtigkeit wird dadurch erhalten, daß man auf die Folie während des Versuchs einen feuchten Lappen legt. Es wurde festgestellt, daß die Folie Fleisch gegen Sauerstoffdiffusion ausreichend schützen kann, wenn die absolute Sauerstoffdurchlässigkeit unter diesen Bedingungen gleich oder weniger als 350 cm³/m²/24 h beträgt. Die Mehrzahl der Versuchsergebnisse wurde unter diesen Bedingungen erhalten. Einige Folien mit Sauerstoffdurchlässigkeiten von oberhalb 350 unter diesen Bedingungen ergeben ebenfalls einen ausreichenden Schutz. Zusätzliche Untersuchungen sind jedoch erforderlich, um diese Aussage für jede Folie zu bestätigen. Die Versuche können nach den vorstehend beschriebenen Angaben durchgeführt werden.

Mehrere der aufgeführten Beispiele befriedigen nicht den 350 cm³-Parameter, doch zeigen sie aufgrund ihrer Struktur, daß geringe strukturelle Änderungen vermutlich den gewünschten Wert ergeben werden. Typisch für dies sind die Beispiele 42.012 bis 45.012, bei denen die Folien eine sehr dünne mittlere Schicht aufweisen. Das Beispiel 46.012 zeigt einen ähnlichen Aufbau der Folie mit einer dickeren mittleren Schicht und einer vollständig ausreichenden Barrierefunktion. Die Beispiele zeigen also selbst Modifikationen, die erwünschte Folien für bestimmte Verpackungsbedingungen ergeben.

Ein einziger Meßwert unter den Bedingungen der Verpackung von Fleisch ist in Beispiel 83 in Tabelle III angegeben. Dieser Meßwert wurde bei der nochmaligen Untersuchung der Folien der Beispiele 19.133 und 20.133 erhalten. Die Meßwerte für das Beispiel 19.133 sind in Tabelle III zum Vergleich angegeben. Somit zeigt die Tabelle III die Beziehung zwischen der Sauerstoffdurchlässigkeit bei 23°C und 100% relativer Feuchtigkeit und der Sauerstoffdurchlässigkeit in Gegenwart von Fleisch. Die Feuchtigkeit auf beiden Seiten der Folie wird gesondert gemessen, wie dies aus Tabelle III hervorgeht. Aus Tabelle III und Beispiel 83 geht hervor, daß die Folie mit der EVOH-Copolymerisat enthaltenden mittleren Schicht wesentlich weniger empfindlich gegen Änderungen der relativen Feuchtigkeit bei hohen Werten ist, als eine Folie mit einer mittleren Schicht, die nur

aus EVOH-Copolymerisat besteht.

Tabelle III

Sauerstoffdurchlässigkeit in Gegenwart von Fleisch

| Temperatur, °C | Testbedingungen | | mittlere Schicht | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|-----------|--------------------|
| | rel. Feuchtigkeit | | Kontrolle | | Beisp. 83 |
| | Deck- schicht | Träger- schicht | 100% EP-E | 100% GL-E | 90% EP-E, 10% 2197 |
| 23 | 100 | 100 | - | - | 109 |
| 3,3 | 92 | 99 | 20 | 11 | 10 |
| 3,3 | 100 | 100 | 38 | 73 | 13 |

Zur Verwendung in feuchter Umgebung ist der 350 cm³-Parameter wichtig. Folien mit wesentlich höherer Sauerstoffdurchlässigkeit bei 100% relativer Feuchtigkeit können sich jedoch zur Verwendung für andere Produkte eignen. Diese Folien lassen sich auf ihre Sauerstoffdurchlässigkeit bei niedriger relativer Feuchtigkeit untersuchen.

Die erfindungsgemäßen Folien sind also nicht auf einen Wert von 350 cm³ Sauerstoffdurchlässigkeit beschränkt. Wichtiger ist die Verarbeitbarkeit der Folien, die Verträglichkeit der EVOH-Copolymerisat enthaltenden thermoplastischen Kunstharz-Formmasse in Kombination mit einer annehmbaren Sauerstoffdichtigkeit bei Anwendungen, wie sie normalerweise in der Praxis vorkommen. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Kunstharz-Formmassen auf der Basis von EVOH-Copolymerisaten verwendet werden in trockener Umgebung, z. B. zum Verpacken von trockenen Nahrungsmitteln, wie Gebäck. In diesem Fall spielt die Feuchtigkeitsempfindlichkeit keine Rolle. Thermoplastische Kunstharz-Formmassen und aus diesen Formmassen hergestellte Folien, die keine annehmbare Sauerstoffdurchlässigkeit bei relativ hoher Feuchtigkeit haben, können unter diesen Bedingungen ausgezeichnet wirken. Beispielsweise sind Folienstrukturen, bei denen Gemische mit dem EVOH-Copolymerisat GL-D verwendet werden, im allgemeinen zu feuchtigkeitsempfindlich bei Verwendung in einer Atmosphäre hoher Feuchtigkeit. Sie sind jedoch ausgezeichnet geeignet aufgrund ihres hohen Gehalts an Vinylalkohol-Einheiten als Verpackungsmaterial für trockene Produkte.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand von dreischichtigen Folien erläutert. Es liegt jedoch auf der Hand, daß die Erfindung auch Folien mit mehr oder weniger Schichten betrifft.

Patentansprüche

1. Orientierte Verbundfolie, umfassend:

(a) eine erste Schicht, die zusammengesetzt ist aus einem Gemisch aus mindestens 40% eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisats und höchstens 60% eines Mischungsbestandteils ausgewählt aus Ethylen-Ethyl-Acrylat-Copolymerisat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisat, lineares Polyethylen niedriger Dichte, ionomeres Polymer, Anhydridmodifiziertes Polypropylen, Anhydrid-modifiziertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat, Anhydridmodifiziertes Polyethylen niedriger Dichte, Anhydrid-modifiziertes Polyethylen mittlerer Dichte, Anhydrid-modifiziertes Polyethylen hoher Dichte oder ein partiell verseiftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und Gemische der vorstehend genannten Polymere und Copolymerisate, wobei die erste Schicht im orientierten Zustand ein verträgliches Gemisch umfaßt; und,

(b) eine zweite polymere Schicht in Kontakt mit der ersten Schicht.

2. Orientierte Verbundfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der zweiten Schicht ausgewählt ist aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat, Polyethylen hoher Dichte, Polyethylen niedriger Dichte, Ethylen-Propylen-Copolymerisat und lineares Polyethylen niedriger Dichte.

3. Orientierte Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisat mindestens 35% Ethylen-Grundbausteine enthält.

4. Orientierte Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht eine Dicke von 0,00127 mm bis 0,0127 mm aufweist.

5. Orientierte Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischungsbestandteil Carboxylgruppen enthält.

6. Orientierte Verbundfolie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe mit einer anderen Komponente über eine Sauerstoffbindung gebunden ist.

7. Orientierte Verbundfolie nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe an eine aliphatische Komponente gebunden ist.

8. Orientierte Verbundfolie nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Carboxylgruppengehalt des Mischungsbestandteils mindestens 0,5% beträgt.

9. Orientierte Verbundfolie nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischungsbestandteil einen effektiven Schmelzindex von höchstens 10 aufweist.

10. Orientierte Verbundfolie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischungsbestandteil einen effektiven Schmelzindex von höchstens 4 aufweist und daß das Polymer für die zweite Schicht ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat umfaßt.
11. Orientierte Verbundfolie nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine dritte Schicht in Kontakt mit der ersten Schicht aufweist, w bei sich die zweite und die dritte Schicht auf den 5 beiden Oberflächen der ersten Schicht befinden.
12. Orientierte Verbundfolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Gesamtdicke von 0,038 bis 0,1 mm aufweist und das Polymer für die dritte Schicht ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat umfaßt, wobei die Dicke der dritten Schicht mindestens 50% der Dicke der Verbundfolie beträgt.
13. Orientierte Verbundfolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht ein 10 Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat umfaßt.
14. Orientierte Verbundfolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte Schicht als Feuchtigkeitsbarriere wirkt, um den Feuchtigkeitsgehalt der ersten Schicht auf einen Wert zu vermindern, der niedriger liegt als die Feuchtigkeitskonzentration an der Oberfläche der orientierten Verbundfolie, wobei 15 die Oberfläche die dritte Schicht ist.
15. Orientierte Verbundfolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer für die dritte Schicht ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat umfaßt.
16. Verwendung der orientierten Verbundfolie nach einem der Ansprüche 11 bis 15 zur Herstellung eines biaxial orientierten Schrumpfbeutels, wobei die 20 Folie in Schlauchform extrudiert und orientiert wird und die dritte Schicht im Inneren des Beutels angeordnet ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

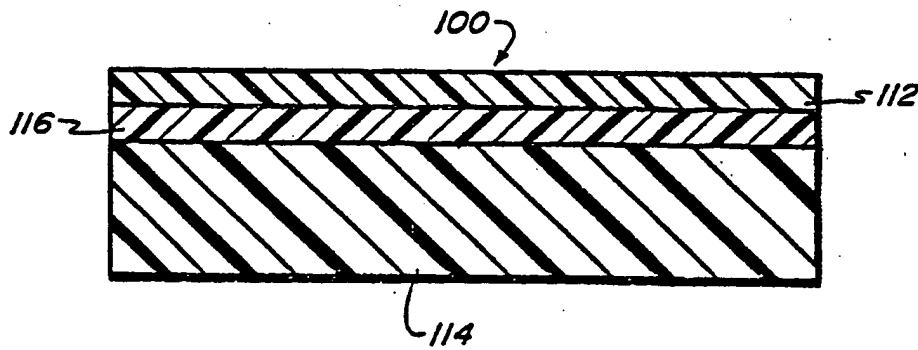


FIG.1